云 南 植 物 研 究 8（4）：471—476，1986
Acta Botanica Yunnanica

水蒸汽蒸馏巴柑檬叶和果皮精油化学成分的研究*

黄远征　温鸣章　肖顺昌　赵　蕙　任维俭
（中国科学院成都生物研究所）

陈全友　刘晓东　郭天池
（中国农科院柑桔研究所）

摘要　巴柑檬是我们第一次从国外引种成功的一种名贵香料植物。用色谱-质谱-计算机联用技术、毛细管气相色谱保留指数法和标准品叠加法分析了水蒸汽蒸馏巴柑檬叶和果皮精油的化学成分。从叶和果皮精油分离出来的220个和200个成分中，分别鉴定出48个和57个成分。鉴定组分的含量分别占叶和果皮精油的99.80%和98.54%。叶精油与果皮精油在化学成分方面的主要区别是叶油中萜烃化合物含量较低，而萜醇类化合物含量较高。

关键词　巴柑檬；精油；植物香料；保留指数

巴柑檬（*Citrus bergamia* Risso.）属芸香科柑桔属植物，为常绿小乔木，原产意大利。巴柑檬以含名贵精油著称于世，其叶和果皮精油在香料工业上有着广泛的用途，所以香料界都称巴柑檬为香柠檬。

虽然巴柑檬能在许多地区生长，但其精油品质欠佳[6]。意大利的卡拉布里亚省由于独特的土壤和气候条件，所产巴柑檬精油质量最好，所以意大利几乎成为巴柑檬精油的唯一生产国，年产巴柑檬精油约200吨[2]。许多国家（包括我国）所用巴柑檬精油均需从意大利进口，价格昂贵。为了发展我国香料工业，为我国香料工业提供更多更好的原料，我们经过多年努力，首次在我国引种巴柑檬成功。有关部门现已扩大种植。本文主要报道水蒸汽蒸馏国产巴柑檬叶和果皮精油的化学成分。

材 料 与 方 法

1.精油的提取

1984年6月和12月分别采摘巴柑檬叶和果实，将叶和果皮剪碎后放入ZH-79型精油常量蒸馏装置中[1]，用水蒸汽蒸馏法提油，测得叶和果皮的出油率为0.52%和0.41%；

本文1986年1月14日收到。

* 本文经陈维新副研究员审阅，特此致谢。

果皮精油的比重d_{25}^{25}为0.8652；折射率n_D^{25}为1.4648；比旋度$[\alpha]_D^{10}$为＋34.088°，精油用无水硫酸钠脱水后，放入冰箱保存。

2.巴柑檬果皮精油制备薄层分离

取15厘米×30厘米硅胶制备薄层两板，每块点加约0.2毫升精油，以正戊烷为展开剂，将精油分成萜烃部分和含氧部分。

3.色谱-质谱-计算机联用实验

将上述分离得到的萜烃部分和含氧部分摸好色谱条件后，再用Finnigan-4021型GC-MS-DS联用仪进行质谱测定，所得质谱图直接由该机数据系统进行检索，并查阅有关资料进行鉴定[3,4,7,8]。具体实验条件如下：色谱柱：30m×0.20mm键合SE-54弹性石英毛细管柱；柱温：80—200°C；程升速度：3°C/分（含氧部分）；60—90—140—200°C，程升速度：2—4—8°C/分（萜烃部分）；入口温度：220°C；接口温度：230°C；电离电压：70ev；离子源温度：250°C；灯丝电流：0.22mA；质量范围：40—350；扫描速度：1秒。

4.气相色谱程升保留指数和标准品叠加实验

按照W. Jennings的方法[5]测定了巴柑檬叶和果皮精油的程升保留指数，并与W. Jennings测定值进行比较定性。在此基础上又进行了标准品叠加实验，一方面对叶和果皮精油化学成分进一步定性，另一方面对上述两种方法定性组分进一步校核验证。

仪器：SIGMA-2000型气相色谱仪；LCI-100型色谱数据处理器；50m×0.25mm键合OV-101弹性石英毛细管柱（以上均为美国P.E.公司产）。

试剂：精油标准品若干种（日本化成公司产）；色谱纯正构烷烃若干种（上海试剂

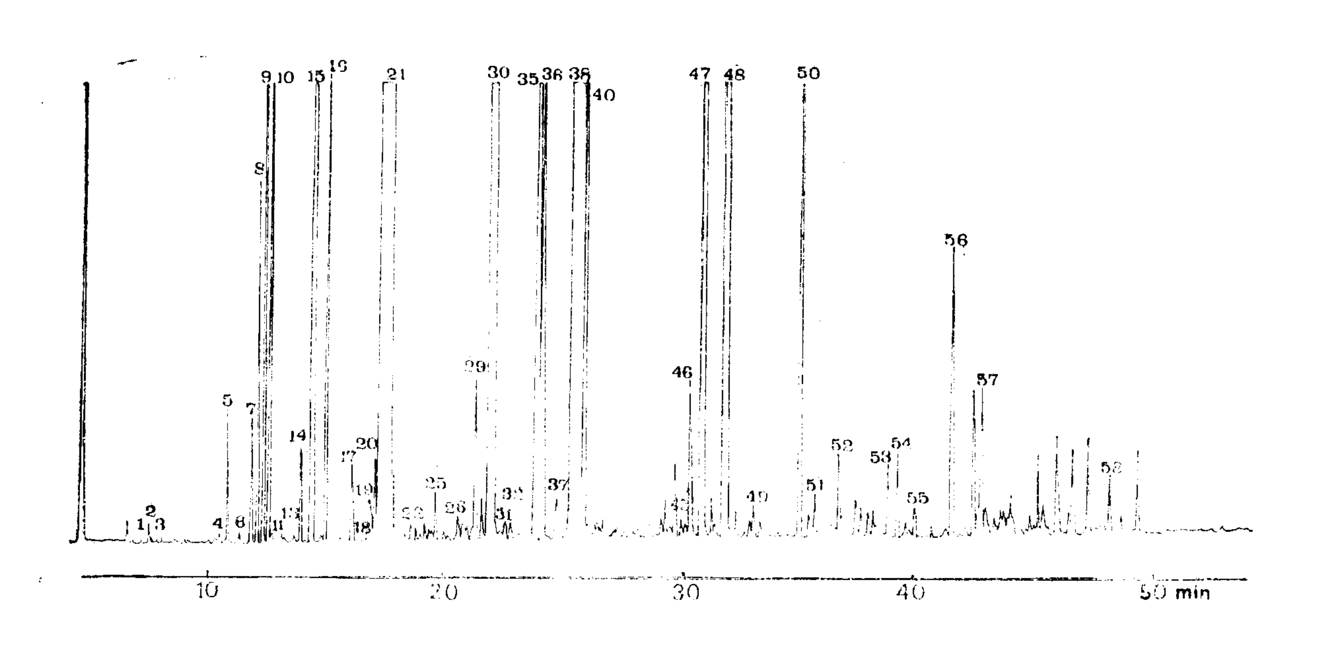


图1. 水蒸汽蒸馏巴柑檬叶精油气相色谱图

Fig 1. The gas chromatogram of the steam-distilled leaf essential oil from *Citrus bergamia*.

一厂产）。

色谱条件：柱温：80—200°C；升温速度：2°C/分（程升保留指数实用）；80—210°C，升温速度：2.5°C/分（标准品叠加实验）；载气：高纯氮气（99.998%）；检测器：FID；载气线速：17cm/s；分流比：1：200；进样量：0.2μl。

5.定量实验

巴柑檬叶和果皮精油各个化学成分的相对含量由LCI-100型数据处理器根据各自的毛细管气相色谱图按面积归一化法求得，未作进一步校正，因而各组分的相对含量实际上是峰面积百分数。

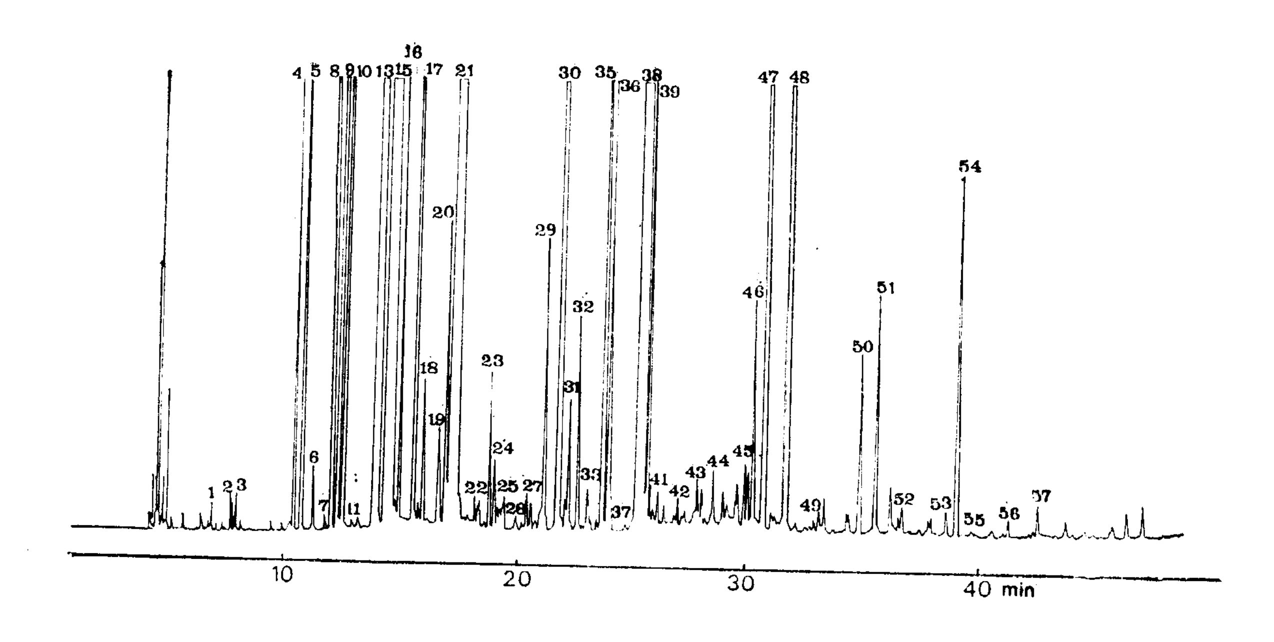


图2. 水蒸汽蒸馏巴柑檬果皮精油气相色谱图

Fig. 2. The gas chromatogram of the steam-distilled peel essential oil from *Citrus bergamia*.

结 果 与 讨 论

巴柑檬叶和果皮精油毛细管气相色谱图分别见图1和图2，其分析结果列于表1。在现有色谱条件下，根据LCI-100型数据处理器的统计，从叶精油中分离出220个成分，大于或等于0.01%的成分有95个（小于0.01%的成分称痕量成分），已初步鉴定出48个，被鉴定成分的含量占总组成的99.80%；从果皮精油中分离出200个成分，大于或等于0.01%的成分有85个（小于0.01%的成分称痕量成分），已初步鉴定出57个，被鉴定成分的含量占总组成的98.54%。巴柑檬叶精油与果皮精油在化学成分上的最大区别是：叶精油中萜烃化合物（α-蒎烯，β-蒎烯、柠檬烯）含量较低；而萜醇类化合物（芳樟醇、橙花醇、香叶醇、α-萜品醇等）含量较高。

表1. 水蒸汽蒸馏巴柑檬叶和果皮精油的分析结果

Table 1. The analytical results of the steam-distilled leaf and peel essential oil from *Citrus bergamia*

峰号 peak no.	化合物 compounds	保留指数 retention index RIu[1]	RIa[2]	鉴定方法 methods of identification	峰面积, % area, % 果皮 peel	叶 leaf
1	乙酸丁酯 n-butyl acetate	793	793	RI	tr[3]	tr.
2	顺式3-己烯-1-醇 cis-3-hexen-1-ol	846	847	GC—MS, GC, RI	0.01	tr.
3	正己醇 n-hexanol	856	858	GC, RI	0.01	tr.
4	α-苧烯 α-thujene	930	938	GC—MS, RI	0.18	tr.
5	α-蒎烯 α-pinene	940	942	GC—MS, GC, RI	0.84	0.06
6	莰 烯 camphene	954	954	GC—MS, GC, RI	0.03	tr.
7	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-hept-5-en-2-one	968	968	GC—MS, RI	0.02	0.06
8	香桧烯 sabinene	973	976	GC—MS, RI	0.78	0.17
9	β-蒎烯 β-pinene	980	981	GC—MS, GC, RI	4.82	0.81
10	香叶烯 myrcene	985	986	GC—MS, GC, RI	1.43	1.17
11	α-水芹烯 α-phellandrene	1002	1002	GC—MS, RI	tr.	tr.
12	1,4桉叶脑 1,4-cineole	1008	1010	RI	tr.	tr.
13	△³-蒈烯 △³-carene	1019		GC—MS, GC	2.04	0.05
14	对-伞花烃 p-cymene	1020	1020	GC—MS, GC, RI	1.56	tr.
15	D-柠檬烯 D-limonene	1035	1030	GC—MS, GC, RI	42.51	1.16
16	β-罗勒烯 β-ocimene	1039	1038	GC—MS, GC, RI	0.27	0.32
17	γ-萜品烯 γ-terpinene	1055	1057	GC—MS, GC, RI	1.35	0.07
18	顺式芳樟醇氧化物 cis-linalool xide	1064	1068	GC—MS, RI	0.07	tr.
19	水合香桧烯 sabinene hydrate	1077	1078	GC—MS, RI	0.06	0.07
20	γ-萜品油烯 γ-terpinolene	1083		GC—MS, GC, RI	0.14	0.06
21	芳樟醇 linalool	1091	1092	GC—MS, GC, RI	17.89	41.24
22	α-葑醇 α-fenchol	1108	1110	RI	0.01	0.01
23	二氢芳樟醇 dihydrolinalool	1121	1122	GC, RI	0.07	
24	γ-庚内酯 γ-heptalactone	1126	1126	RI	0.04	
25	香茅醛 citronellal	1136	1137	GC, RI	0.02	0.03
26	异胡薄荷醇 isopulegol	1145	1145	GC, RI	0.01	0.03
27	薰衣草醇 lavandulol	1154	1154	RI	0.02	
28	正壬醇 n-nonanol	1158	1161	GC, RI	0.02	
29	萜品醇-4 terpineol-4	1167	1175	GC—MS, GC, RI	0.16	0.11
30	α-萜品醇 α-terpineol	1179	1185	GC—MS, GC, RI	2.54	7.89
31	正癸醛 n-decanal	1183	1188	GC—MS, RI	0.08	0.01
32	乙酸辛酯 n-octyl acetate	1194	1193	GC—MS, GC, RI	0.11	0.02
33	正十二烷 n-dodecane	1200	1200	GC, RI	0.03	
34	香茅醇 citronellol	1209	1215	GC, RI	tr.	
35	橙花醇 nerol	1214	1218	GC—MS, GC, RI	0.52	1.92

续表 1

36	橙花醛 neral	1219	1227	GC—MS, GC, RI	0.36	0.84
37	胡薄荷酮 pulegone	1233	1230	RI	tr.	0.06
38	香叶醇 geraniol	1245	1243	GC—MS, GC, RI	5.67	22.51
39	乙酸芳樟酯 linalyl acetate	1249	1246	GC—MS, GC, RI	11.37	11.31
40	香叶醛 geranial	1251	1252	GC—MS, GC, RI	0.48	1.24
41	甲酸香茅酯 citronellyl formate	1259	1261	RI	0.02	
42	甲酸香叶酯 geranyl formate	1280	1282	GC, RI	0.02	
43	乙酸壬酯 n-nonyl acetate	1291	1292	GC—MS, GC, RI	0.03	
44	香叶酸甲酯 methyl geranate	1302		GC—MS	0.05	
45	乙酸萜品酯 terpin acetate	1332	1332	GC—MS, GC, RI	0.03	tr.
46	乙酸香茅酯 citronellyl acetate	1337	1335	GC—MS, RI	0.15	0.14
47	乙酸橙花酯 neryl acetate	1347	1345	GC—MS, GC, RI	0.88	3.00
48	乙酸香叶酯 geranyl acetate	1365	1346	GC—MS, GC, RI	1.31	4.32
49	乙酸癸酯 n-decyl acetate	1394	1393	GC—MS, GC, RI	0.02	0.03
50	β-丁香烯 β-caryophyllene	1420	1428	GC—MS, GC, RI	0.11	0.44
51	反式-β-金合欢烯 trans-β- farnesene			GC—MS	0.15	0.04
52	α-葎草烯 α-humulene	1459	1465	GC—MS, GC, RI	tr.	0.06
53	α-香柠檬烯 α-bergamotene			GC—MS	0.02	0.06
54	正十五烷 n-pentadecane	1500	1500	GC—MS, GC, RI	0.21	0.06
55	α-橙花叔醇 α-nerolidol	1518	1518	GC—MS, GC, RI	tr.	0.03
56	β-橙花叔醇 β-nerolidol	1549	1553	GC—MS, GC, RI	tr.	0.20
57	β-甜没药烯 β-bisabolene			GC—MS,	0.02	0.15
58	法呢醇 farneol			GC—MS, GC		0.05
	被鉴定化合物总量				98.54	99.80

1）实验值retention indexes from experiment；2）文献值retention indexes from reference〔5〕；
3）痕量（<0.01%）tr.（<0.01%）

参 考 文 献

〔1〕姚祖钲，1983：香精与香料，No.1. 26。

〔2〕Bauer, K. and D. Grabe, 1985: Common Fragrance and Flavor Materils. Preparation, Properties and Uses, VCH, Weinheim, 116—117.

〔3〕Heller, S. R. and G. W. A. Milne, 1978: EPA/NIH "Mass Spectral Data Base", vol. 1-2, U. S. Government Printing Office, Washington.

〔4〕Japan Perfumery and Flavouring Association, 1973: Spectral Atlas of Terpincne and Related Compounds, Hirokawa Publishing Company, Inc., Tokyo.

〔5〕Jennings, W., et al. 1980: Qualitative Analyses of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography, Academic Press, N. Y.

〔6〕Maranto, j. 1982: *Citrogaph*, 67(4):72.

〔7〕Masada, Y. 1976: Analyses of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, John Wiley and Sons. Inc., N. Y.

〔8〕Stenhagen, E., et al. 1974: Registry of Mass Spectral Data, vol. 1-2, Wiley and Sons. Inc., N. Y.

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE STEAM-DISTILLED LEAF AND PEEL ESSENTIAL OIL FROM CITRUS BERGAMIA

Huang Yuangzheng, Wen Mingzhang, Xiao Shunchang,
Zhao Hui and Ren Weijian

(Chengdu Institute of Biology, Academia Sinica)

Chen Quanyou, Liu Xiaodong and Gui Tianchi

(Research Institute of Citrus, Chinese Academy of Agriculture)

Abstract The chemical components of the steam-distilled leaf and peel essential oil from *Citrus bergamia* Risso., which is first introduced by us from abroad, were analyzed by GC-MS-DS technique, linear temperature programmed retention index, and authentic sample superimposition.

Among 220 and 200 components, isolated by capillary gas chromatography from the steam-distilled leaf and peel essential oil, 48 and 57 components were identified respectively. The identified components make up 99.80% and 98.54% of the leaf and peel essential oil. The leaf essential oil is apparently distinquished from the peel essential oil by its less monoterpene (α-pinene, β-pinene, and limonene) content and high terpenol (α-terpineol, linalool, nerol, and geraniol) content.

Key words *Citrus bergamia*; Essential oil; Retention index, Plant perfumery materials